

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M2/08, 10/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/00-2/08, 10/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-371161 A (NOK Corp.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claims; Par. Nos. [0002], [0010], [0014] to [0016] (Family: none)	1, 3, 4, 6-9 2, 5
X Y	JP 8-132557 A (Kureha Erasutoma Kabushiki Kaisha), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Par. Nos. [0010] to [0011] (Family: none)	1, 3, 4, 6-9 2, 5
Y	JP 6-96750 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Par. No. [0009] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2004 (09.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-2864 A (NOK Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/08, 10/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/00-2/08, 10/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-371161 A(エヌオーケー株式会社), 2002. 12. 26, 特許請求の範囲, [0002], [0010], [0014]-[0016]. (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-9 2, 5
X Y	JP 8-132557 A(クレハエラストマー株式会社), 1996. 05. 28, 特許請求の範囲, [0010]-[0011] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-9 2, 5
Y	JP 6-96750 A(富士写真フイルム株式会社), 1994. 04. 08, [0009] (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-2864 A(エヌオーケー株式会社), 2001. 01. 09, 特許請求の範囲, [0001]-[0004] (ファミリーなし)	5

明 細 書

電池電解液用シール成形材料

5 技術分野

本発明は、電池電解液用シール成形材料に関する。さらに詳しくは、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料、特に自動車搭載型ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料の成形材料として好適に用いられる電池電解液用シール成形材料に関する。

10

背景技術

現在、電池、特にニッケル水素電池に使用されている水酸化カリウム系電解液のシール材料には、主に水素化ニトリルゴム製のものが用いられている。しかしながら、最近の傾向である長寿命化要求に対しては、水素化ニトリルゴムは電解液による劣化速度が速いため、要求寿命を十分に満足できるレベルにはない。また、ニッケル水素電池の電極部で用いられるシール材料においては、通電による劣化が問題となっている。

発明の開示

20 本発明の目的は、水酸化カリウム系電池電解液に対して十分な耐性があり、長寿命でしかもニッケル水素電池の電極部において通電しても劣化しない電池電解液用シール成形材料を提供することにある。

かかる本発明の目的は、過酸化物架橋性EPDMおよび有機過酸化物を含有するEPDM組成物よりなる、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料、好ましくはEPDM組成物が過酸化物架橋性EPDM 100重量部、充填剤10～25 150重量部および有機過酸化物1～8重量を含有する、ニッケル水素電池の電極部

に用いられる電池電解液用シール成形材料によって達成される。この成形材料中には、さらに炭化水素系オイル40重量部以下を含有せしめることができる。

過酸化物架橋性EPDMとしては、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ が25~80のEPDMが用いられ、EPDMのジエン成分としては任意のジエン成分、例えばエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の少くとも一種が用いられる。ムーニー粘度の値がこれよりも小さいと、実用強度が出難くなり、一方これ以上のムーニー粘度のものをを用いると、混練加工が困難となる。実際には、市販品、例えばJSR製品EPシリーズ、三井化学製品三井EPTシリーズのものなどをそのまま用いることができる。

10 EPDMに添加される補強剤を含む充填剤としては、任意のものを使用し得るが、耐通電浸せき性を好適に保つためにはカーボンブラックを使用することが好ましい。カーボンブラックとしては、任意の粒径を有するものが、EPDM100重量部当り10~150重量部、好ましくは30~140重量部の割合で用いられる。カーボンブラックの添加量がこれよりも少ないと、十分な強度が得られず、一方これよりも多
15 い割合で用いられると、耐通電浸せき性に劣るようになる。カーボンブラック以外の充填剤としては、ホワイトカーボン、タルク、クレー、グラファイト、けい酸カルシウム等が挙げられ、これらも上記割合で用いられる。

また、過酸化物架橋性EPDMの架橋剤として用いられる有機過酸化物としては、一般にゴムに使用可能なものであれば特に制限なく使用することができ、例えば
20 第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-1、1,3-ジ(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキ
25 シベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が用いられる。これらの有機過酸化物

は、EPDM 100重量部当り1～8重量部、好ましくは2～6重量部の割合で用いられる。有機過酸化物の添加量がこれよりも少ないと、十分な架橋密度のものが得られず、一方これよりも多い割合で用いられると、発泡して架橋成形物が得られなかったり、得られてもゴム弾性や伸びが低下するようになる。

- 5 以上の各成分を必須成分とする成形材料(組成物)中には、他のゴムの配合剤として、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイト等の受酸剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、ポリメライズド(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、2-メルカプトベンズイミダゾール等の老化防止剤、可塑剤、トリアリルイソシアヌレート、トリアリ
- 10 ルシアヌレート等の多官能性不飽和化合物等のゴム工業で一般的に使用されている配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。

- 特に、炭化水素系オイルの添加は、補強剤としてのカーボンブラックの添加割合を増加させることができ、それによって伸びの値などを改善させるのに有効である。炭化水素系オイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プ
- 15 ロセスオイル等が用いられ、これらの炭化水素系オイルは、EPDM 100重量部当り40重量部以下、好ましくは2～20重量部の割合で用いられる。

- EPDM組成物の調製は、インターミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機またはオープンロールあるいはこれら両者を用いて混練することによって行われ、その架橋は射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用いて、一般に約15
- 20 0～200℃で約1～60分間程度加熱することによって行われ、必要に応じて約120～200℃で約1～24時間程度加熱する二次架橋も実施される。

図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明に係るシール成形材料から成形されたOリングを用いた、ニ
- 25 ッケル水素電池電極部付近の断面図である。符号1はOリングを、2はポリプロピレン板を、また3はNiメッキFe板をそれぞれ指示している。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

5	EPDM (JSR製品EP22; ムーニー粘度42)	100重量部
	カーボンブラック (東海カーボン製品シースト116)	50 //
	酸化亜鉛	5 //
	ポリメライズド (2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)	0.5 //
	2-メルカプトベンゾイミダゾール	2 //
10	ジクミルパーオキサイド	3 //

以上の各成分をニーダおよびオープンロールで混練し、混練物を170℃で20分間プレス架橋した後160℃で10時間オープン架橋(二次架橋)し、加硫シート(150×150×2mm)およびP-14サイズ0リングを得た。

実施例 2

- 15 実施例1において、EPDMとして他のEPDM(三井化学製品EPT3070; ムーニー粘度69)が同量用いられた。

実施例 3

実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(東海カーボン製品シーストTA)が100重量部用いられた。

20 実施例 4

実施例1において、カーボンブラック量が60重量部に変更され、またパラフィン系オイル(出光製品PW380)が10重量部添加して用いられた。

実施例 5

- 25 実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(東海カーボン製品シースト3)が30重量部用いられた。

実施例 6

実施例5において、カーボンブラック量が70重量部に変更された。

実施例 7

実施例1において、カーボンブラックの代りにホワイトカーボン(日本シリカ製品ニップシルLP)が同量用いられた。

5 実施例 8

実施例1において、カーボンブラックとして他のカーボンブラック(シーストT A)が140重量部用いられた。

比較例 1

実施例1において、EPDMの代りに同量の水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製品ゼ
10 ットポール2020)が用いられ、またジクミルパーオキサイド量が6重量部に変更さ
れ、さらにエステル系オイル(旭電化RS735)10重量部が用いられた。

比較例 2

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン系フッ素ゴム 100重量部
(ダイキン製品ダイエルG716)

15	カーボンブラック (CANCARB製品Thermax N990)	20	〃
	水酸化カルシウム (近江化学製品Caldic #2000)	6	〃
	酸化マグネシウム (協和化学製品キョーワマグ#150)	3	〃

以上の各成分を用い、実施例1と同様に混練および架橋が行われた。

比較例 3

20 フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ 100重量部
(メチルビニルエーテル)系フッ素ゴム(デュポン社製品GLT305)

	カーボンブラック (Thermax N990)	30	〃
	水酸化カルシウム (Caldic #2000)	4	〃
	トリアリルイソシアヌレート (日本化成製品TAIC)	4	〃
25	2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン (日本油脂製品パーヘキサ25B)	1.2	〃

以上の各成分を用い、実施例1と同様に混練および架橋が行われた。

以上の各実施例および比較例で得られた架橋シートおよびOリングについて、次の各項目の測定を行った。

常態物性：JIS K6253、K6251準拠

5 圧縮永久歪：JIS K6262準拠(150℃、70時間)

体積固有抵抗：JIS K6271二重リング電極法準拠(印加電圧1 kV)

混練加工性：良好◎、良い○、やや悪い△、悪い×と評価

10 耐電解液性：(a)P-24 Oリングを30重量%水酸化カリウム水溶液中に70℃で200時間、1000時間、2000時間または100℃で200時間、500時間、1000時間単純浸せきしたとき

(b)P-24 Oリングを2枚の金属板(+電極)間に挟み、他の金属板(-電極)共々70℃の30重量%水酸化カリウム水溶液中に、1.3Vで500時間、1000時間、3.0Vで100時間、500時間または4.5Vで20時間、100時間通電浸せきしたとき

15 Oリング表面の劣化状態を目視で観察し、異常なし○、面荒れ小(触れると指が黒くなる)□、面荒れ中(目視で分る)△、面荒れ大×、硬化劣化●と評価(一は未実施である)

20 なお、電解液にシール材料を浸せきさせたまま直流電流を通電させる方法により、電池内での劣化状態が再現可能であることが分り、ゴムの寿命推定が可能となる

得られた結果は、次の表1(実施例)および表2(比較例)に示される。この結果から、次のようなことがいえる。

25 (1) 実施例1～8は耐電解液性を有するが、中でも物性とのバランスが良好な実施例1、2、4は高電圧(3.0V、4.5V)での通電浸せき試験においても十分な耐性を有する。

(2) 比較例1は、低電圧(1.3V)における通電浸せき試験での耐性がない。

(3) 比較例2～3は、単純浸せきでの耐性がない。

表 1

		実施例							
5	測定項目	1	2	3	4	5	6	7	8
	[常態物性]								
	硬さ	70	71	70	71	73	81	75	80
	(デュロメーターA)								
	引張強さ (MPa)	19.1	21.3	15.5	18.3	17.6	6.1	18.7	14.3
10	伸び (%)	220	230	200	250	150	60	220	130
	[圧縮永久歪]								
	150℃、70時間 (%)	14	13	25	18	35	28	27	28
	[体積固有抵抗]								
	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×	1×	<1×	2×	1×	1×	3×	<1×
15		E10	E10	E9	E10	E11	E9	E16	E9
	[混練加工性]								
	評価	○	○	△	◎	△	○	△	△
	[耐電解液性]								
	単純浸せき (a)								
20	70℃、200時間	○	○	○	○	○	○	○	○
	1000時間	○	○	○	○	○	○	○	○
	2000時間	○	○	□	○	□	○	○	□
	100℃、200時間	○	○	○	○	○	○	○	○
	500時間	○	○	○	○	□	□	○	○
25	1000時間	○	○	□	○	□	□	△	□
	通電浸せき (b)								

	1. 3V、500時間	○	○	○	○	○	○	○	○
	1000時間	○	○	○	○	□	○	□	□
	3. 0V、100時間	○	○	○	○	○	○	□	□
	500時間	○	○	□	○	□	□	×	△
5	4. 5V、20時間	○	○	○	○	○	○	□	□
	100時間	○	○	□	○	□	□	×	×

表 2

		比較例		
10	測定項目	1	2	3
	〔常態物性〕			
	硬さ	70	71	75
	(デュロメーターA)			
	引張強さ (MPa)	28.5	15.3	18.5
15	伸び (%)	250	230	190
	〔圧縮永久歪〕			
	150℃、70時間 (%)	15	21	24
	〔体積固有抵抗〕			
	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×	1×	1×
20		E9	E11	E11
	〔混練加工性〕			
	評価	○	○	○
	〔耐電解液性〕			
	単純浸せき (a)			
25	70℃、200時間	○	●	●
	1000時間	○	—	—

	2000時間	△	—	—
	100℃、200時間	○	—	—
	500時間	△	—	—
	1000時間	□	—	—
5	通電浸せき (b)			
	1. 3V、500時間	□	—	—
	1000時間	×	—	—
	3. 0V、100時間	△	—	—
	500時間	×	—	—
10	4. 5V、20時間	×	—	—
	100時間	—	—	—

産業上の利用可能性

- 本発明に係る電池電解液用シール成形材料は、一般に水酸化カリウム水溶液が
- 15 用いられる電池電解液に対してすぐれた耐性を有する電池電解液用シール材料を
与えることができる。ニッケル水素電池の電極部においては、通電による劣化が
問題となっており、このシール成形材料から架橋成形されたシール材料は、電池
の外側ではなく、常に電圧がかかる電極部のシール材料として用いたとき、耐通
電浸せき性にすぐれている。したがって、このシール材料は、自動車、バックア
20 ップ電源、電動工具等を使用される電池、特にニッケル水素電池に用いられるO
リング、ガスケット、パッキン、オイルシール、リップシール等に好適に用いら
れる。

請求の範囲

1. 過酸化合物架橋性EPDMおよび有機過酸化合物を含有するEPDM組成物よりなる、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール成形材料。
- 5 2. ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C)が25~80のEPDMが用いられた請求項1記載の電池電解液用シール成形材料。
3. EPDM組成物が過酸化合物架橋性EPDM 100重量部、充填剤10~150重量部および有機過酸化合物1~8重量部を含有してなる請求項1記載の電池電解液用シール成形材料。
- 10 4. 充填剤がカーボンブラックである請求項3記載の電池電解液用シール成形材料。
5. さらに炭化水素系オイル40重量部以下を含有せしめた請求項3記載の電池電解液用シール成形材料。
6. 請求項1、3または5記載の電池電解液用シール成形材料を架橋成形して得
- 15 られた、ニッケル水素電池の電極部に用いられる電池電解液用シール材料。
7. 水酸化カリウム系電解液を用いたニッケル水素電池の電極部に用いられる請求項6記載の電池電解液用シール材料。
8. 電解液にシール材料を浸せきさせたまま直流電流を通電させ、一定時間通電浸せきしたシール材料の表面劣化状態を目視で観察したとき、耐通電浸せき性を
- 20 示す請求項6記載の電池電解液用シール材料。
9. 水酸化カリウム系電解液に対して耐通電浸せき性を示す請求項8記載の電池電解液用シール材料。